

综述与专论

壬基酚在环境中的分布与迁移研究进展

王磊 安乐生 余光明 赵宽

(安庆师范大学资源环境学院,安徽 安庆 246133)

摘要:为了更充分地分析壬基酚的环境行为,介绍了壬基酚的理化性质,归纳了壬基酚在水体及沉积物、污水处理厂、空气、土壤等环境介质中的存在水平、分布及迁移规律,分析认为:目前大气中壬基酚的分布缺乏基础数据库,同分异构体的毒性差异和存在水平研究的较少,对生物降解机理缺乏统一认识,需加强壬基酚在水环境中垂直分布调查和颗粒物吸附-解吸过程的基础研究。

关键词:壬基酚;内分泌干扰;分布;迁移

中图分类号:X78

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2018)01-0001-06

ADVANCES OF RESEARCH ON DISTRIBUTION AND MIGRATION OF NONYLPHENOL IN THE ENVIRONMENT

WANG Lei, AN Le-sheng, YU Guang-ming, ZAO Kuan

(School of Resources and Environment, Anqing Normal University, Anqing 246133, China)

Abstract: In order to fully analyze the environmental behavior of Nonylphenol (NP), the physical and chemical properties of NP were introduced. The level, distribution and migration of NP were summarized in different environmental mediums, such as water, sediment, waste water treatment plant, air and soil. The study of NP distribution in atmosphere is currently lack of fundamental database. The research on toxicity difference and level of present of NP isomers is rare. There is not a unified understanding of biodegradation mechanism. It is necessary to enhance the investigation of NP vertical distribution in water environment and basic research on particulate adsorption - desorption process.

Key words: Nonylphenol; Endocrine disruption; Distribution; Migration.

壬基酚 (NonylPhenol, NP) 是一种异型生物物质,主要用来生产抗氧化剂、润滑油添加剂和非离子表面活性剂,其中用于生产非离子表面活性剂壬基酚聚氧乙烯醚 (NPEOs) 约占总数的 65%,而 NP 的产生量呈指数增长,在美国的年产量已达 154 200 吨,日本年产量达 16 500 吨,在中国每年也有 16 000 吨的 NP 被合成^[1]。NP 化学性质非常稳定,属于内分泌干扰物质 (EDCs),具有很强的

毒性和“三致效应”^[2],被联合国环境规划署 (UNEP) 列为优先控制的持久性有毒污染物 (Persistent Toxic Substance, PTS)^[3],环境中低浓度的壬基酚便可以通过脂肪的蓄积作用产生较大危害。

由于 NP 具有高疏水性和低溶解性,容易聚集在多种环境介质中,如在海洋、河流、土壤和地下水沉积物中,浓度范围在 10^{-13} – 10^{-6} 之间^[4],环境中的 NP 通过吸入、皮肤直接吸收以及摄入被污染的水和食物而进入生物体,因此在人类的羊水液、尿液、血浆样品、母乳、胎儿脐带血、血清、胎盘和母体血液等组织中都检测到 NP 的存在,水平

收稿日期:2017-08-16

第一作者简介:王磊,男,安徽池州人,硕士,安庆师范大学资源环境学院讲师,主要研究水污染控制工程、水质净化材料、大气污染控制工程。

在 10^{-10} – 10^{-9} 之间^[5,6]。此外, NP 无论是在体内还是体外, 生殖性和非生殖性组织中, 都表现出雌激素效应, 有研究表明 NP 能与雌激素受体(ERS)相互结合, 与天然的雌激素 17 β -雌二醇(E2)发生竞争作用^[7]。因此, NP 的环境风险评估逐渐成为研究的焦点, 引起了各国的广泛关注, 只有在充分了解其环境行为的基础上, 才能做出科学的判断。本文对 NP 在环境介质中环境行为进行了归纳总结, 并对国内外环境介质中 NP 的存在水平、分布及迁移情况进行了综述, 以为 NP 的污染防治提供参考。

1 理化性质

NP 常温下呈无色或淡黄色粘稠状液体, 在水中溶解度为 4.9 mg/L, 分配系数 K_{ow} 为 4.48, 是一种疏水性化合物, 表现出高疏水性和低溶解性, 容易聚集在多种环境介质中。它在环境中的行为主要受物理化学性质的控制, 在标准状态下, NP 的蒸气压和亨利定律常数分别为 2.07×10^{-2} Pa 和 8.39×10^{-1} Pa·m³/mol, 间接表明它是一种半挥发性有机物质, 能够在水与大气之间发生交换, 一旦进入大气, 就会通过湿沉降进入地表水和陆地生态系统^[8]。

目前大多学者将 NP 作为单一化合物来研究^[9,10], 而实际上它是一种超过 100 种同分异构体组成的混合物, 工业上使用的 NP 中 90 % 是 4-*n*-NP, 而理论上应该有 211 种同分异构体, 如果考虑立体异构现象, 这个数值将达到 550 种^[11], 4-*n*-NP 的空间结构如图 1 所示。研究发现各种 NP 同分异构体单体的雌激素活性和生物降解能力不同, Kim 等^[12]从工业 NP 中分离出 7 种异构体, 分别测定它们的雌激素活性, 发现 NP37 有较强的雌激素作用, 随后 Kim 等^[13]人进行了深入研究, 分离出 14 种异构体, 发现 NP119 的雌激素活性比 NP37 还要强, 而这种毒性的差异和烷基链的长短有关, 链越长, 毒性越高。此外与取代的位置也有关系, β 和 γ 位要比 α 位雌激素活性大^[14]。Gabriel^[15]利用活性污泥分离出的鞘氨醇单胞菌, 对五种不同的异构体 NP 进行降解能力分析, 得到在混合液中和单独的异构体中的生物降解能力大小分别为 $NP_{93} > NP_{112} > NP_9 > NP_2 > NP_1$ 和 $NP_{112} > NP_{93} > NP_9 > NP_1 > NP_2$, Lu and Gan^[16]等人也对河流底泥中 18 种 NP 异构体进行了检测, 发现有氧条件下有利于

NP 的生物降解, NP 不同异构体的结构对生物降解的敏感性可能存在某种固有的关系。

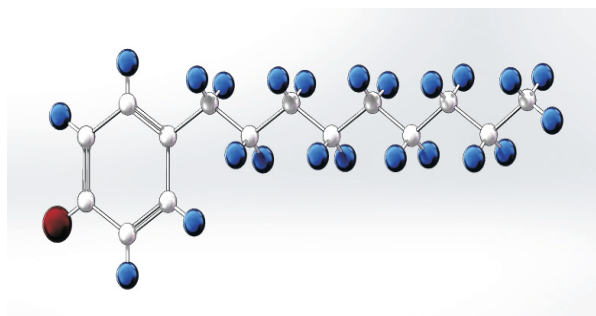


图 1 4-*n*-NP 的空间结构

(图中 \bullet 为 H 离子; \bullet 为 OH 离子)

2 介质中的分布与迁移

2.1 水体及沉积物

地表水中(河流, 湖泊, 沿海)的 NP 与人类的活动有密切关系, 主要来源于工业、农业和生活污水的排放^[17], 在水中主要以吸附态和溶解态的形式存在, NP 越容易被吸附, 溶解度越小, 研究表明 NP 是一种疏水性的有机化合物, 在水中的溶解度和颗粒物的吸附作用成反比关系。此外, NP 的微生物降解主要方式是苯环上键的断裂, 在水体中 NP 的去除主要靠悬浮颗粒物或沉积物的吸附作用和微生物的降解作用。各地区地表水中 NP 的浓度水平如表 1 所示, 可以看出其浓度范围在 LOD–664 μ g/L 之间, 且呈现出季节变化, 主要原因是温度在生物降解过程中起到决定性作用。Sole M 等^[18]在对河流中的 NP 进行检测时发现其质量浓度在 0.051–1.080 μ g/L 之间, 其中约 20 % 吸附在固体颗粒物上, 并得出 NP 广泛分布于东京河水沉积物中。

表 1 各地区地表水中 NP 的浓度水平

国家或地区	样品数	NP(μ g/L)	来源
加拿大	38	<LOD–0.92	[19]
英国	39	<0.03–53	[20]
西班牙	6	<LOD–644	[21]
日本	24	0.05–1.08	[22]
美国	122	0.077–0.416	[23]
德国	16	0.0067–0.134	[24]
台湾(中国)	107	0.89–50	[25]
中国	6	0.24–0.77	[26]

NP 的有机碳吸附常数 K_{OC} 为 105.22 ± 0.38 , 在土壤沉积物中的含量较高, 吸附作用的强弱与细小颗粒的含量、有机碳, 以及沉积物表面积相关, 还与其自身的结构有关。雷炳莉^[27]等对温榆河

表层沉积物中 NP 进行了检测, 浓度范围在 124.5–8157.9 ng/g 之间^[27], 有学者^[28]还研究了颗粒活性炭(GAC)对 NP 的吸附能力, 发现 GAC 对 NP 的吸附能力大小至少能达到 100 mg/kg, 且不受温度的影响, 此外只要有足够的时间混合, 溶解的大部分 NP 都能吸附在沉积物上^[29]。

2.2 污水处理厂

污水处理厂 (wastewater treatment plants, WWTPs) 是环境中 NP 的主要来源之一, 了解它在污水处理厂中的分布与浓度变化, 有助于对这类物质的控制。国内外污水厂中 NP 进出水存在水平如表 2 所示, NP 浓度最大值一般出现在工作日的午后, 周末夜间达最低值, 温度起到关键的作用。NP 在污水处理厂中的迁出途径主要是污泥吸附、生物降解和随出水排出三种, 污水中 60–65 % 的 NP 类物质, 经过 WWTPs 排到环境中 NP 占 25 %, 19 % 为壬基酚羧酸盐, 11 % 为 NPEOs, 剩下 8 % 为未处理的混合物^[36]。同样对美国污水厂中 NPEOs 及其代谢产物 NP 的分布进行调查, 其中某一污水厂的研究结果表明约 58 % 的 NPEOs 及 NP 随出水和污泥直接排入环境中, 污泥约占 19 %, 出水中约占 39 %, 而在另一个污水厂中, 发现大部分的 NPEOs 及代谢产物 NP 都转移到污泥上, 约 90 % 随污泥排出^[37]。因此可以看出污水厂的运行参数也影响了出水和污泥中 NP 类物质的浓度水平。

表 2 国内外 WWTPs 进、出水中 NP 的浓度(μg/L)

国别	STPs	进水 NP(μg/L)	出水 NP(μg/L)	来源
瑞士	11	24.2–94.6	2.2–44	[30]
	1	14	8	[31]
日本	5	0.6–3	<LOD	[32]
希腊	6	0.6–3.2	0.2–2.7	[33]
中国	5	12.26	4.57	[34]
中国	1	19.26	4.57	[35]

我国对污水处理厂中 NP 的研究相对较少。J. Lian^[38]等人对北京四个污水处理厂中 NP 类物质进行了检测, 入口平均浓度在 0.115–0.347 μmol/L, 在污水处理中的去除率达到 75.7–90.8 %。马兴杰^[39]等采用正相色谱–质谱联用法(NPLC–MS) 对 NPnEO 在城市污水处理厂的迁移转化行为进行了研究, 发现在污水处理厂的进水中, 检测出 NP 类物质总浓度达 174 nmol/L; 出水中同样检测出 NP, 浓度为 37.2 nmol/L; 在城市污水处理过程中, NP 和 NPnEO 的总去除率为 71

%。郝瑞霞^[34]等对污水处理过程中各阶段的 NP 浓度进行了检测, 发现 NP 同样存在于污泥回流中, 由于活性污泥的吸附作用使 NP 在初沉池和二沉池的浓度显著降低, 曝气池的生物降解作用也会去除部分的 NP。

2.3 空气

上个世纪末, 有学者对城市和沿海地区空气中有机物质进行了检测, 意外发现大气中有 NP 的存在, 浓度水平在 2.2–70 ng/m³, 超过了 PCBs 和 PAHs 的值^[40], 从而引起了人们的关注。空气中的 NP 主要来自污水厂曝气池中产生的气溶胶^[41], 进入大气环境后, 再次通过湿沉降回归到地表水和陆地生态系统。不同地区的降水中, NP 的浓度也有差异, 近郊地区浓度为 0.534 μg/dm³, 城市地区浓度为 0.062 μg/dm³, 农村地区浓度为 0.099 μg/dm³^[42]。室内同样发现有 NP 的存在, 浓度要比室外高十倍^[43]。Weschler 等人^[44]的研究指出 NP 在气相中的浓度要比在其它相中的低得多。另一位研究者^[45]研究了 NP 的浓度随季节的变化, 表明夏天的浓度要大于秋天和冬天的浓度, 这主要是温度影响了 NP 的挥发性和土壤的吸附性能导致的结果, 此外 NPnEO 的降解作用也会随着温度的升高而增强, 小分子降解产物 NP 通过相间迁移, 造成夏季的空气中此类污染物的浓度高于冬季的浓度。NP 可以通过蒸发及前体物的光降进入空气中, 对人体造成危害, 其迁移转化行为尚没有统一的理论, 需进一步进行研究。

2.4 土壤

土壤中同样有 NP 的存在, 主要与人类的活动密不可分, 污水处理厂中的剩余污泥作为肥料回用是土壤 NP 的重要来源, 根据 2002 年丹麦的调查数据显示有 66 % 的污泥被循环使用^[46], 另一项研究表明, 在农田中添加 NP 浓度为 1.4–1.6 mg/kg 的污泥, 其地表径流中 NP 浓度在 14–34 μg/kg 之间, 而没添加污泥的径流中 NP 存在水平为 0.01–0.98 μg/kg^[47]。此外, 垃圾渗滤液中 NP 也会渗透到土壤中, 在厌氧条件下, 浓度在 10–170 μg/L 之间^[48]。

影响土壤中 NP 存在水平的因素有很多, 主要有生物降解、吸附作用和挥发作用, 土壤中含氧率是控制生物降解的关键条件。NP 在土壤中的吸附行为主要受有机碳(OC)含量的影响^[49,50], 吸附–解吸附过程是 NP 在土壤迁移转化中的关键, 也有

学者发现 NP 在土壤中的解吸过程具有滞后性^[51], 原因可能是土壤有机质过高、比表面积较大, NP 的吸附位点变多、结合力度变强。国内在此方面研究较少, 研究^[52]表明 NP 在土壤中的吸附系数 (Koc) 大概在 3.1×10^4 – 3.2×10^4 L/kg 之间, 因此在土壤中很难移动, 其吸附动力学符合一级和二级动力学方程 (相关系数 $r \geq 0.9582$), 土壤中 NP 的吸附行为受矿物质、pH、离子强度和黑炭成分的影响^[53,54]。

3 生物积累与降解

NP 具有显著的亲脂性, 易在水生生物体内积累, 随着 EO 链长度的增加, 生物浓缩系数 (Bio-concentration factor, BCF) 降低, 亲脂性也随之下落。金芬^[55]等对鲫鱼体内 NP 的调查表明, NP 的 BCF 为 898。也有学者在水藻体内发现有 NP 的存在, 浓度高达 38 mg/kg, BCF 值可达 10 000^[56]。通过食物链的传递, 生物体内的 NP 浓度要比环境中高出几十倍到几百倍, 范奇元^[57]等对太湖水中 NP 进行检测, 浓度在 1.6 $\mu\text{g/L}$, 而在鱼体内 NP 含量要高出 300 多倍, 虾仁中的 NP 为太湖水中 NP 含量的 108 倍。

目前关于 NP 的降解过程和降解途径的研究很多, 被大家公认的是 NPEOs 首先发生 EO 链的缩短, 缩短的方式有两种: 中心裂变机制^[58]和羟基转移机制^[59] (图 2), 再生成短链 NPEOs, 然后短链 NPEOs 进一步降解为小分子的 NP₁EO 和 NP₂EO, 最终降解为 NP。NP 的微生物降解是通过苯环结构的断裂方式来实现, 而苯环结构非常稳定, 使其很难被降解。影响微生物对 NP 降解的因素有很多, 主要有含氧量、温度对微生物的代谢过程的影响, 同分异构体结构对降解难度的影响以及介质对传质和吸附过程的影响。

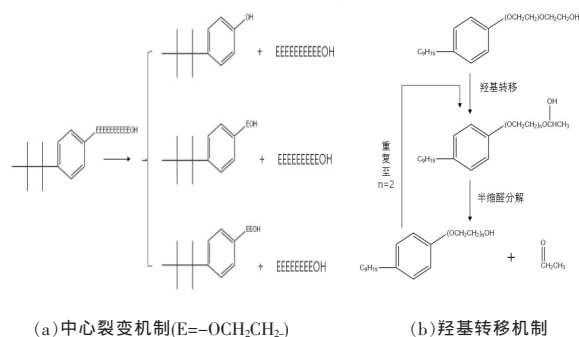


图 2 EO 链缩短的两种方式

4 结论与展望

NP 存在于各种环境介质中, 主要通过污水厂排水、垃圾渗滤液渗透和污泥回用等方式进入环境, 再经过溶解、解吸、吸附、生物富集等作用在地表水、大气、土壤、底泥沉积物及生物体内发生迁移。目前 NP 的环境行为认识还不够完善, 需要进一步进行探索: (1) NP 在环境中的迁移转化需要进行系统研究, 尤其在大气中的分布数据不足, 缺乏基础数据库; (2) NP 同分异构体的毒性差异和存在水平的研究较少, 在各种条件下的差异和影响还需进一步研究; (3) 加强 NP 在水环境中垂直分布调查和颗粒物吸附-解吸过程的基础研究; (4) 生物降解机理缺乏统一的认识, 需进行进一步深入探讨。

参考文献

- [1] A. Soares, B. Guieysse, B. Jefferson, et al. Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters [J]. *Environment International*, 2008, 34: 1033–1049
- [2] 梁增辉, 何世华, 孙成均等. 引起青蛙畸形的环境内分泌干扰物的初步研究 [J]. *环境与健康杂志*, 2002, 19(6): 419–421
- [3] 吴海珍, 梁世中, 韦朝海. 壬基酚的环境行为及生物降解研究进展 [J]. *化工环保*, 2006, 26(1): 31–34.
- [4] Alessandro Careghini, Andrea Filippo Mastorgio, Sabrina Saponaro. Bisphenol A, nonylphenols, benzophenones, and benzotriazoles in soils, groundwater, surface water, sediments, and food [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22: 5711–5741.
- [5] AM Calafat, Z Kuklennyk, JA Reidy et al. Urinary concentrations of bisphenol A and 4-Nonylphenol in a human reference population [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2005(11): 391–395.
- [6] Yu-Fang Huang, Pei-Wei Wang, Li-Wei Huang. Nonylphenol in pregnant women and their matching fetuses: Placental transfer and potential risks of infants [J]. *Environmental Research*, 2014: 143–148.
- [7] Nicoletta Bechi, Francesca Ietta, Roberta Romagnoli. Estrogen-Like Response to p-Nonylphenol in Human First Trimester Placenta and BeWo Choriocarcinoma Cells [J]. *Toxicological Sciences*, 2006, (1): 75–81.
- [8] Fries E, Puttmann W. Occurrence of 4-nonylphenol in rain and snow [J]. *Atmos Environ.*, 2004, 38: 2013–2016.
- [9] Jiang J, Pang SY, Ma J, Liu HL. Oxidation of phenolic endocrine disrupting chemicals by potassium permanganate in synthetic and real waters [J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(3): 1774–1781.
- [10] Soares A, Guieysse B, Jefferson B, Cartmell E, Lester JN. Nonylphenol in the environment: a critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters [J]. *Environ Int* 2008, 34(7): 1033–49.

- [11]Guenther K, Kleist E, Thiele B. Estrogen-active nonylphenols from an isomer-specific viewpoint: a systematic numbering system and future trends[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2006, 384(2):542-546.
- [12]Kim YS, Katase T, Sekine S, Inoue T, Makino M, Uchiyama T, et al. Variation in estrogenic activity among fractions of a commercial nonylphenol by high performance liquid chromatography [J]. *Chemosphere*, 2004, 54(8):1127-1134.
- [13]Kim YS, Katase T, Horii Y, Yamashita N, Makino M, Uchiyama T, et al. Estrogen equivalent concentration of individual isomer-specific 4-nonylphenol in Ariake sea water, Japan [J]. *Mar Pollut Bull*, 2005b, 51(8-12):850-856.
- [14]Shioji H, Tsunoi S, Kobayashi Y, Shigemori T, Ike M, Fujita M, et al. Estrogenic activity of branched 4-nonylphenol isomers examined by yeast two-hybrid assay[J]. *Health Sci*, 2006, 52(2):132-141.
- [15]Gabriel FLP, Giger W, Guenther K, Kohler HPE. Differential degradation of nonylphenol isomers by *Sphingomonas xenophaga* Bayram[J]. *Appl Environ Microbiol*, 2005, 71(3):1123-1129.
- [16]Lu Z, Gan J. Isomer-specific oxidation of nonylphenol by potassium permanganate[J]. *Chem Eng J*, 2014a, 243:43-50.
- [17]Shao B, Hu J, Yang M. Nonylphenol ethoxylates and their biodegradation intermediates in water and sludge of a sewage treatment plant[J]. *Bull Environ Contam Toxicol* 2003, 70:527-532.
- [18]Sole M, Lopez de A MJ, Castillo M, et al. Estrogenicity determination in sewage treatment plants and surface waters from the Catalanian area (NE Spain) [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 5076-5083.
- [19]Bennie, D.T., et al. Alkylphenol polyethoxylate metabolites in Canadian sewage treatment plant effluent streams [J]. *Water Quality Research Journal of Canada*, 1998, 33:231-252.
- [20]Blachburn MA and Waldock MJ. Concentrations of alkylphenols in rivers and estuaries in England and Wales [J]. *Water Res*, 1995, 29(7):1623-1629.
- [21]Isobe T, Nishiyama H, Nakashima A, et al. Distribution and behaviour of nonylphenol, octylphenol, and nonylphenol monoethoxylate in Tokyo metropolitan area: their association with aquatic particles and sedimentary distributions [J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 1041-1049.
- [22]Snyder S A, Keith TL, Verbrugge D A, et al. Analytical methods for detection of selected estrogenic compounds in aqueous mixtures [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33: 2814-2820.
- [23]Liber K, Knuth ML and Stay F S. An integrated evaluation of the persistence and effects of 4-nonylphenol in an experimental littoral ecosystem [J]. *Environ Toxicol Chem*, 1999, 18: 357-362.
- [24]Lee HB, Peart T E, Gris G, et al. Endocrine-disrupting chemicals in industrial wastewater samples in Toronto, Ontario [J]. *Water Qual Res J Can*, 2002, 37 (2): 59-472.
- [25]Wang CH, Chang SP, Huang RK, et al. Residues survey of nonylphenol and its biological effect on male carp [J]. *Taiwan J Public Health*, 2001, 20(3): 202-215.
- [26]侯绍刚,徐建,汪磊,等. 黄河(兰州段)水环境中壬基酚及壬基酚聚氧乙烯醚污染的初步研究[J]. *环境化学*, 2005, 24(3):250-254.
- [27]雷炳莉, 骆坚平, 查金苗等. 温榆河沉积物中壬基酚和双酚 A 的分布[J]. *环境化学*, 2008, 27(3):314-317.
- [28]Tanghe T and Verstraete W. Adsorption of nonylphenol onto granular activated carbon [J]. *Water, Air Soil Pollution*, 2000, 131(14): 61-72
- [29]Johnson AC, White C, Besien TJ, et al. The sorption of octylphenol, a nonbiotic oestrogen, to suspended and bed-sediments collected from industrial and rural reaches of three English rivers Residues survey[J]. *Sci Total Environ*, 1998, 210/211: 271-282
- [30]Ahel M, Giger W, Koch M. Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment—Occurrence and transformation in sewage treatment[J]. *Wat Res*, 1994, 28: 1131-1142
- [31]Ahel M and Giger W. Determination of non-ionic surfactants of the alkylphenol polyethoxylate type by HPLC [J]. *Anal Chem*, 1985, 57: 2584.
- [32]Fujita M, Ike M, Mori K, Kaku H, Sakaguchi Y, Asano M, Maki H, Nishihara T. Behaviour of nonylphenol ethoxylates in sewage treatment plants in Japan—biotransformation and ecotoxicity [J]. *Wat Sci Technol*, 2000, 42: 23-30.
- [33]Athanasios S. et al Occurrence and fate of endocrine disrupters in Greek sewage treatment plants[J]. *WATERRESEARCH*, 2008: 1796 - 1804
- [34]郝瑞霞,梁鹏,赵曼,等.城市污水再生处理过程中壬基酚的迁移转化行为研究[J].*环境污染治理技术与设备*,2006,7(2):66-70.
- [35]侯邵刚,孙红文.NPnEO在中国北方四城市污水处理厂的污染研究[J].*环境科学研究*,2006,19(3):61-66.
- [36]Shao B, Hu J, Yang M. Nonylphenol ethoxylates and their biodegradation intermediates in water and sludge of a sewage treatment plant[J]. *Bull Environ Contam Toxicol* 2003;70:527-532
- [37]Loyo-Rosales JE, Rice CP, Torrents A. Fate of Octyl- and nonylphenol ethoxylates and some carboxylated derivatives in three American wastewater treatment plants. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 6815-6821.
- [38]J. Lian, J.X. Liu, Y.S. Wei. Fate of nonylphenol polyethoxylates and their metabolites in four Beijing wastewater treatment plants[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407:4261-4268.
- [39]马兴杰,邵兵,胡建英等. NPEOs在污水处理过程中的迁移转化行为[J].*环境科学*,2002,23(5):80-83.
- [40]Dachs J, Van Ry DA, Eisenreich SJ. Occurrence of estrogenic nonylphenols in the urban and coastal atmosphere of the lower Hudson River estuary[J].*Environ Sci Technol*,1999,33:2676-2679.
- [41]Cincinelli A, Mandorlo S, Dickhut RM, Lepri L. Particulate organic compounds in the atmosphere surrounding an industrialised area of Prato (Italy) [J]. *Atmos Environ* 2003, 37:3125-3133.
- [42]Fries E, Puttmann W. Occurrence and behaviour of 4-nonylphenol in river water of Germany[J]. *J Environ Monit*, 2003, 5:598-603.
- [43]Saito I, Onuki A, et al. Indoor organophosphate and polybrominated flame retardants in Tokyo[J]. *Indoor Air*, 2007, 17(1):28-36.
- [44]Weschler CJ. Indoor-outdoor relationships for non-polar organic constituents of aerosol particles.*Environmental Science & Technolo-*

gy, 1984, 18:648-652.

[45] Van Ry D.A., Dachs J., Gigliotti C.L., Brunciak P.A., Nelson E. D., Eisenreich S.J. Atmospheric seasonal trends and environmental fate of alkylphenols in the Lower Hudson River estuary [J]. Environ. Sci. Technol., 2000(34):2410-2417.

[46] Jensen J., Jepsen S-E. The production, use and quality of sewage sludge in Denmark[J]. Waste Manage 2005, 25:239-247.

[47] Falkenberg JA, Persson B, Hojsholt U, Rokkjaer A, Wahid M. Typical values for diffuse soil pollution in Danish urban soil. NIRAS, Allerød, Denmark: Report to the Danish [J]. Environmental Protection Agency; 2003.

[48] Oman C, Hynning PA. Identification of organic-compounds in municipal[J]. Environmental Pollution, 1993, 80 (3) :265-71

[49] Ying, G.G., Kookana, R.S. Sorption and degradation of estrogen-like-endocrine disrupting chemicals in soil [J]. Environ. Toxicol. Chem., 2002, 24:2640-2645.

[50] Holrigl-Rosta, A., Vinken, R., Lenz, M., Sch. Sorption and dialysis experiments to assess the binding of phenolic xenobiotics to dissolved organic matter in soil [J]. Environ. Toxicol. Chem, 2003, 22: 746-752.

[51] Stumpe B, Marschner B. Dissolved organic carbon from sewage

sludge and manure can affect estrogen sorption and mineralization in soils[J]. Environmental Pollution, 2010, 158(1) : 148-154

[52] 廖小平, 张彩香, 姚林林等. 壬基酚在污灌土壤中吸附行为研究[J]. 环境科学学报, 2013, 7(33):1960-1966

[53] 乔玉霜, 张晶, 杨敏, 等. 壬基酚和短链壬基酚聚氧乙烯醚在土壤中的降解研究[J]. 环境科学, 2008, 29(4) : 869-873

[54] 郝瑞霞, 赵曼, 陈曦, 等. 壬基酚同分异构体生物降解性与其结构相关性[J]. 现代化工, 2007, 27(6) : 231-234.

[55] 金芬, 胡建英, 邵兵等. 天津野生鲫鱼体内壬基酚聚氧乙烯醚和壬基酚监测[J]. 环境科学学报, 2001, 24:151-153.

[56] Ahel M, Meevov J, Giger W. Bioaccumulation of the lipophilic metabolites of nonionic surfactants in freshwater organisms[J]. Environ. Pollution., 1993, 79: 243-248.

[57] 范奇元, 金泰, 将学之, 等. 我国部分地区中壬基酚的检测[J]. 中国公共卫生, 2002, 18: 1372-1373

[58] Franska M, Franski R, Szymanski A, et al. A central fission pathway in alkylphenol ethoxylate biodegradation [J]. Wat Res, 2003, 37: 1005-1014.

[59] John DM, White GF. Mechanism for Biotransformation of Nonylphenol polyethoxylates to Xenoestrogens in Pseudomonas putida[J]. J. Bacteriol. 1998, 180(17):4332-4338.

(上接第 19 页)

率提高, 当还原铁粉的量从 1.25 g/L 逐渐增加到 12.50 g/L, 去除率从 65 % 提高至 80.44 %。

c) 随着初始浓度的增加, TCAN 的去除量在增加, 去除率在减小; 随着温度的升高, 铁粉还原对 TCAN 的去除率提高, 当温度由 10 °C 上升到 30 °C 的时候, 去除率则由 50 % 提高到了 76 %。铁粉以氢解反应的方式降解 TCAN, 呈现一级反应的动力学特征。

参考文献

[1] 丁春生, 邹邦文, 缪佳. 饮用水中含氮消毒副产物三氯硝基甲烷的形成过程和影响因素[J]. 环境科学, 2013, 34(8): 3113-3118.

[2] 楚文海, 高乃云. 饮用水含氮消毒副产物卤化硝基甲烷研究进展[J]. 给水排水, 2008, 37(7): 32-36.

Chu W H, Gao N Y. Progress of the research of nitrogenous disinfection by-products halonitromethanes in drinking water [J]. Water and Wastewater Engineering, 2008, 37(7): 32-36 in Chinese.

[3] 廖静, 刘爱林, 曹文成, 等. 应用胞质分裂阻滞微核法检测三卤甲烷和卤乙腈的遗传毒性[J]. 癌变·畸变·突变, 2012, 24(1): 42-45.

[4] Kristiana I, Joll C, Heitz A. Analysis of halonitriles in drinking water using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. J Chromatogr A, 2012, 1225: 45-54.

[5] 高乃云, 赵璐, 楚文海. 饮用水中典型含氮消毒副产物卤乙腈的质量分布[J]. 同济大学学报, 2012, 40(2): 251-255.

[6] Sweeny K.H. Water Reuse Symposium. American Water Works Association Research Foundation: Denver, 1979, 2: 1487.

[7] Gillham R W. O'Hannesin S F. Modern Trends in Hydrology. I-AH: Hamilton, Canada, International Association of Hydrologists Conference: 1992.10.

[8] Gillham R W. O'Hannesin S F. Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero valent iron[J]. Ground Water, 1994, 32(6) : 958-967.

[9] 楚文海, 高乃云, 赵世霞, 等. Fe/Cu 催化还原去除饮用水消毒副产物三氯乙酸 [J]. 同济大学学报 (自然科学版), 2009, 37(10): 1355-1359.

[10] 丁春生, 马海龙, 傅洋平, 等. Fe/Cu 催化还原降解饮用水中溴氯乙腈的性能研究[J]. 环境科学, 2015, 36(06): 2116-2121.

[11] 周红艺, 汪大, 徐新华, 等. 颜晓莉. 含铁化合物对有机氯化物的脱氯处理技术研究 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(1): 522-56.

[12] Arnold W A, Roberts A L. Pathways and kinetics of chlorinated ethylene and chlorinated acetylene reaction with Fe0 particles. Environ. Sci. Technol., 2000, 34(9): 1794-1805.

[13] Farrell J, Kason M, Melitaslv. Investigation of the long-term performance of zero-valent iron for reductive dechlorination of trichloroethylene[J]. Environ. Sci. Technol, 2000, 34(9): 1794-1805.

[14] 丁春生, 李东兵, 王卫文. 零价铁去除饮用水中 BCAN 的研究[J]. 浙江工业大学学报, 2015, 43(05): 587-590.

[15] 赵宇, 王小, 解跃峰, 等. 不同形态铁对饮用水消毒副产物的影响[J]. 中国给水排水, 2015, 31(06): 7-11.

[16] 李友银. "温度对化学反应速率的影响"实验探究[J]. 中学化学教学参考, 2015, 11: 59-60.